

PCT/JP 03/13477
Rec'd PCT/PTO 2 APR 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年10月23日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-308048
[ST. 19/C]: [JP 2002-308048]

出 願 人
Applicant(s): 東レ株式会社

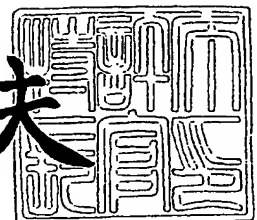
RECEIVED	
12 DEC 2003	
WIPO	PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 61A27490-A

【提出日】 平成14年10月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D01F 6/00

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県三島市 4 8 4 5 番地 東レ株式会社三島工場内

 【氏名】 越智 隆志

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県三島市 4 8 4 5 番地 東レ株式会社三島工場内

 【氏名】 木代 明

【特許出願人】

 【識別番号】 000003159

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

 【氏名又は名称】 東レ株式会社

 【代表者】 榊原 定征

 【電話番号】 077-533-8172

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005186

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】 ナノファイバー****【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 数平均による単糸繊度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d t e x であり、繊度比率の 60% 以上が単糸繊度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d t e x の範囲であり、かつ長繊維および／または紡績糸形状となっているナノファイバー集合体。

【請求項 2】 数平均による単糸繊度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d t e x であり、繊度比率の 60% 以上が単糸繊度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d t e x の範囲である重縮合系ポリマーからなるナノファイバー集合体。

【請求項 3】 繊度比率で 50% 以上のナノファイバーが単糸直径差で 30 nm の幅に入る請求項 1 または 2 記載のナノファイバー集合体。

【請求項 4】 融点が 165℃ 以上である請求項 1～3 のうちいずれか 1 項記載のナノファイバー集合体。

【請求項 5】 ポリエステルあるいはポリアミドあるいはポリオレフィンを少なくとも一部に含む請求項 1～4 のうちいずれか 1 項記載のナノファイバー集合体。

【請求項 6】 強度が 1 c N / d t e x 以上である請求項 1～5 のうちいずれか 1 項記載のナノファイバー集合体。

【請求項 7】 吸湿率が 4% 以上である請求項 1～6 のうちいずれか 1 項記載のナノファイバー集合体。

【請求項 8】 糸長手方向の吸水膨潤率が 5% 以上である請求項 1～7 のうちいずれか 1 項記載のナノファイバー集合体。

【請求項 9】 請求項 1～8 記載のナノファイバーを少なくとも一部に有する繊維製品。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、従来には無かった単糸繊度ばらつきの小さなナノファイバー集合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリブチレンテレフタレート（PBT）に代表されるポリエステルやナイロン6（N6）やナイロン66（N66）に代表されるポリアミドといった重縮合系ポリマーは適度な力学特性と耐熱性を有するため、従来から衣料用途や産業資材用途の繊維に好適に用いられてきた。一方、ポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）に代表される付加重合系ポリマーは適度な力学特性や耐薬品性、軽さを有するため、主として産業資材用途の繊維に好適に用いられてきた。

【0003】

特にポリエステル繊維やポリアミド繊維は衣料用途に用いられてきたこともあり、ポリマー改質だけでなく、繊維の断面形状や極細糸による性能向上の検討も活発に行われてきた。このような検討の一つとして、海島複合紡糸を利用したポリエステル超極細糸が生み出され、スエード調の人工皮革という大型新製品に結実していった。また、この超極細糸を一般衣料に適用し、通常の繊維では絶対に得られないピーチタッチの優れた風合いの衣料にも展開されている。さらに、衣料用途のみならず、ワイピングクロスといった生活資材や産業資材用途にも展開され、超極細繊維は現在の合成繊維の世界で確固たる地位を築いている。特に最近では、特開2001-1252号公報や特開2002-224945号公報に記載のようにコンピューターのハードディスク用の表面研磨布や、特開2002-102332号公報や特開2002-172163号公報に記載のように細胞吸着材のようなメディカル材料にまで応用が広がっている。

【0004】

このため、さらにレベルの高い人工皮革や高質感衣料を得るために、より細い繊維が望まれていた。また、IT産業の隆盛を支えるためハードディスクの大容量化が推進されているが、このためにはさらにハードディスクの記録密度を上げることが必須であり、そのためには、現在平均表面粗さが1nm以上であるハードディスク表面をさらに平滑化することが必要である（目標は平均表面粗さ0.5nm以下）。このため、ハードディスク表面を磨くための研磨布に用いる繊維をさらに極細化したナノファイバーが望まれていた。

【0005】

しかしながら、現在の海島複合紡糸技術では単糸繊度は 0.04 d t e x （直径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 相当）が限界であり、ナノファイバーに対するニーズに充分応えられるレベルではなかった。また、ポリマーブレンド繊維により超極細糸を得る方法もある（特許文献1、2）が、ここで得られる単糸繊度も最も細くとも 0.001 d t e x （直径 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 相当）であり、やはりナノファイバーに対するニーズに充分応えられるレベルではなかった。しかも、ここで得られる超極細糸の単糸繊度はポリマーブレンド繊維中での島ポリマーの分散状態で決定されるが、該公報で用いられているポリマーブレンド系では島ポリマーの分散が不十分であるため、得られる超極細糸の単糸繊度ばらつきが大きく、製品の性能が太い単糸群で決定され超極細糸のメリットが十分発揮されないばかりか、品質安定性等にも問題があった。さらに、前述のハードディスク用の表面研磨布に用いた場合、繊度ばらつきが大きいことに起因し、砥粒を研磨布に均一に担持することができず、結果的にハードディスク表面の平滑性がかえって低下する問題もあった。

【0006】

ところで、繊維を極細化する技術として近年脚光を浴びているものにエレクトロスピンニングという技術がある。これは、ポリマーを電解質溶液に溶解し、口金から押し出すのであるが、その際、ポリマー溶液に高電圧を印加し、その静電反発作用でポリマー溶液を無理矢理ひきちぎって極細化する技術である。この技術を用いると、単糸繊度は 10^{-5} d t e x オーダー（単糸直径で数十 nm 相当）と従来のポリマーブレンド技術によるものに比べ、繊度で $1/100$ 以下、直径で $1/10$ 以下にすることができる場合もある。しかしながら、ここで扱えるポリマーは電解質溶液にできるものに限定され、汎用ポリマーであるポリエステルやポリアミド、ポリオレフィンといった熱可塑性ポリマーはエレクトロスピンニングすることが困難であった。一部、熱可塑性ポリマーの溶融体をエレクトロスピンニングする検討もされているが、ポリマー自体の導電性がほとんど無いため、ポリマーに十分電荷を印加できないこと、また溶融体の粘度が高くポリマーがひきちぎられにくいことから、得られる繊維の単糸繊度は 10^{-2} d t e x レベルであり、従来の海島複合紡糸技術さえも超えることができていないのが現状である。し

かも従来公知のエレクトロスピニングを行うと、超極細糸部分である“string”はポリマー溜まり部分である“bead”（直径 $0.5\mu\text{m}$ 程度）により連結されており（非特許文献1）、超極細糸集合体として見た時に、大きな単糸繊維度ばらつきがあり、製品の性能は太い単糸群で決定されるため、超極細糸のメリットが十分発揮されないばかりか、製品の品質安定性等にも問題があった。さらに、前述のハードディスク用の表面研磨布に用いた場合、繊維度ばらつきが大きいことに起因し、砥粒を均一に担持することができず、結果的にハードディスク表面の平滑性がかえって低下する問題もあるのである。また、エレクトロスピニングで得られる繊維・繊維製品の形状は不織布に限定され、応用展開に大きな制約があった。

【0007】

ところで、ナノファイバーを得る特殊な方法として、メソポーラスシリカに重合触媒を担持しておき、そこでPEの重合を行うことで直径が $30\sim 50\text{nm}$ （ $5\times 10^{-6}\sim 2\times 10^{-5}\text{d t e x}$ 相当）のPEナノファイバーを得る方法がある（非特許文献2）。しかし、この方法ではナノファイバーの綿状塊しか得られておらず、そこから繊維を引き出すことは不可能である。また、扱えるポリマーもPEのような付加重合系ポリマーのみであり、ポリエステルやポリアミドといった重縮合系ポリマーは重合過程で脱水が必要であるため、原理上扱うことは困難である。このため、この方法で得られるナノファイバーには応用展開に大きな制約があった。

【0008】

以上説明したように、繊維・繊維製品形状やポリマーに制約が無く、広く応用展開可能な単糸繊維度ばらつきの小さなナノファイバーが求められていた。

【0009】

【特許文献1】

特開平3-113082号公報（1～5ページ）

【0010】

【特許文献2】

特開平6-272114号公報（1～7ページ）

【0011】

【非特許文献 1】

Polymer, vol.40, 4585(1999).

【0012】

【非特許文献 2】

Science, vol.285, 2113(1999).

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、繊維・繊維製品形状やポリマーに制約が無く、広く応用展開可能な単糸繊維ばらつきの小さなナノファイバーを提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、数平均による単糸繊維度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d t e x であり、繊維度比率の 60% 以上が単糸繊維度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d t e x の範囲であり、かつ長繊維および／または紡績糸形状となっているナノファイバー集合体あるいは数平均による単糸繊維度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d t e x であり、繊維度比率の 60% 以上が単糸繊維度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d t e x の範囲である重縮合系ポリマーからなるナノファイバー集合体により達成される。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明でいうポリマーとはポリエステルやポリアミド、またポリオレフィンに代表される熱可塑性ポリマーやフェノール樹脂等のような熱硬化性ポリマー、DNA のような生体ポリマーのことを言うが、熱可塑性ポリマーが成形性の点から好ましい。中でもポリエステルやポリアミドに代表される重縮合系ポリマーは融点が高いものが多く、より好ましい。ポリマーの融点は 165℃ 以上であるとナノファイバーの耐熱性が良好であり好ましい。例えば、ポリ乳酸 (PLA) は 170℃、PET は 255℃、N6 は 220℃ である。また、ポリマーには粒子、難燃剤、帯電防止剤等の添加物を含有させていても良い。またポリマーの性質を損なわない範囲で他の成分が共重合されていても良い。

【0016】

本発明で言うナノファイバーとは、単糸直径が1～250 nmの繊維を言うものであり、それが集合したものをナノファイバー集合体と言う。そして、本発明では、このナノファイバー集合体中の単糸繊維の平均値およびばらつきが重要である。これは、ナノファイバー集合体の横断面を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、同一横断面内で無作為抽出した300本以上の単糸直径を測定するが、これを少なくとも5カ所以上で行い、合計1500本以上の単糸直径を測定することで求めることができる。これらの測定位置は、ナノファイバー集合体から得られる繊維製品の均一性を保証する観点から、ナノファイバー集合体長として互いに10 m以上離して行うことが好ましい。

【0017】

ここで、単糸繊維の平均値は以下のようにして求める。すなわち、測定した単糸直径から繊維度を計算し、その単純な平均値を求める。これを「数平均による単糸繊維度」と本発明では呼ぶ。本発明では、数平均による単糸繊維度は $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$ （単糸直径で1～100 nm相当）であることが重要である。これは、従来の海島複合紡糸による超極細糸に比べ $1/100 \sim 1/100000$ という細さであり、従来の超極細糸とは全く異なる質感を持った衣料用布帛や従来よりもはるかにハードディスクの平滑性を向上し得る研磨布を得ることができるのである。数平均による単糸繊維度は好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-5} \text{ d t e x}$ （単糸直径で40～80 nm相当）である。

【0018】

また、ナノファイバーの単糸繊維度ばらつきは、以下のようにして評価する。すなわち、ナノファイバーそれぞれの単糸繊維度を $d t_i$ としその総和を総繊維度（ $d t_1 + d t_2 + \dots + d t_n$ ）とする。また、同じ単糸繊維度を持つナノファイバーの頻度（個数）を数え、その積を総繊維度で割ったものをその単糸繊維度の繊維比率とする。これは全体（ナノファイバー集合体）に対する各単糸繊維度成分の重量分率（体積分率）に相当し、これが大きい単糸繊維度成分がナノファイバー集合体の性質に対する寄与が大きいことになる。本発明では、繊維比率の60%以上が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$ （単糸直径で1～100 nm相当）の範囲にあることが重要である。すなわち、 $1 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$ （単糸直径で100 nm相当）

より大きいナノファイバーの存在がゼロに近いことを意味するものである。これにより、ナノファイバーの機能を充分発揮することができ、また製品の品質安定性も良好とすることができ、さらに、前述のハードディスク用の表面研磨布に用いた場合、織度ばらつきが小さいため、ナノファイバーでも砥粒を均一に担持することが可能となり、結果的にハードディスク表面の平滑性を飛躍的に向上することができるのである。好ましくは、織度比率の60%以上が $1 \times 10^{-7} \sim 6 \times 10^{-5}$ d t e x（単糸直径で1～80 nm相当）の範囲である。より好ましくは、織度比率の75%以上が $1 \times 10^{-7} \sim 6 \times 10^{-5}$ d t e x（単糸直径で1～80 nm相当）の範囲である。

【0019】

また、織度ばらつきのもう一つの指標が単糸直径差が30 nmの幅に入る単糸の織度比率であるが、これは、中心織度付近へのばらつきの集中度を意味しており、この織度比率が高いほどばらつきが小さいことを意味している。本発明では、単糸直径差が30 nmの幅に入る単糸の織度比率が50%以上であることが好ましい。より好ましくは70%以上である。

【0020】

また、本発明ではナノファイバー集合体は長繊維および／または紡績糸形状となっていることが好ましい。ここで、長繊維および／または紡績糸形状とは以下の状態を言うものである。すなわち、ナノファイバー同士が1次元で配向した集合体が有限の長さで連続している状態を言うものである。これに対して、エレクトロスピニングで得られる不織布ではナノファイバーは全く配向していない2次元集合体である点で、全く異なる形態である。本発明は、1次元に配向したナノファイバー集合体であり、この点が非常に新規なものである。本発明の長繊維および／または紡績糸形状のナノファイバー集合体の長さは通常の長繊維や紡績糸同様に数m以上であると好ましい。これにより、織物、編物はもとより短繊維や不織布、熱圧縮成形体等様々な繊維製品とすることができるのである。

【0021】

また、本発明のナノファイバー集合体は単糸直径が従来の超極細糸の $1/10 \sim 1/100$ 以下であるため、比表面積が飛躍的に大きくなるという特徴があ

る。このため、通常の超極細糸程度では見られなかったナノファイバー特有の性質を示す。

【0022】

例えば、吸着特性の大幅な向上が挙げられる。実際に、水蒸気の吸着、すなわち吸湿性能を本発明のポリアミドナノファイバー集合体と通常のポリアミド超極細糸と比較してみると、通常のポリアミド超極細糸では吸湿率が2%程度なのに比べ本発明のポリアミドナノファイバー集合体では吸湿率が6%に達する場合もあった。吸湿性能は衣料用途では快適性の点から非常に重要な特性であり、本発明では4%以上とすることが好ましい。

【0023】

さらに、本発明のナノファイバー集合体では、ナノファイバー同士に多数の数nm～100nm程度の隙間が生まれるため、超多孔性材料のような特異的な性質を示す場合もある。

【0024】

例えば、通常のポリアミド超極細糸では吸水による糸長手方向の膨潤率が3%程度なのに比べ本発明のポリアミドナノファイバー集合体では膨潤率が7%に達する場合もある。しかもこの吸水膨潤は乾燥すると元の長さに戻るため、可逆的な寸法変化である。この可逆的な吸水／乾燥による糸長手方向の膨潤は布帛のソイルリリース性の観点からは重要な特性であり、本発明では5%以上とすることが好ましい。ここで、ソイルリリース性とは、洗濯によって汚れが落ちやすい性質のことを言う。これは上述したように、吸水することによりナノファイバー集合体が糸長手方向に吸水膨潤し織物や編物中の繊維間空隙（織目、編目）を拡げるため、繊維間に付着した汚れが容易に除去できるためである。

【0025】

なお、本発明のナノファイバー集合体を衣料用途に用いると、絹のようなきしみ感やレーヨンのようなドライ感のある優れた風合いの繊維製品を得ることができる。さらに、バフィング等により、ナノファイバー集合体からナノファイバーを開繊させることにより、従来では考えられなかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたタッチの優れた風合いの繊維製品を得ることもできる。

【0026】

本発明のナノファイバー集合体の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば以下のような方法を採用することができる。

【0027】

すなわち、2種類以上の溶剤に対する溶解性の異なるポリマーをアロイ化したポリマーアロイ溶融体となし、これを紡糸した後、冷却固化して繊維化する。そして必要に応じて延伸・熱処理を施しポリマーアロイ繊維を得る。そして、易溶解性ポリマーを溶剤で除去することにより本発明のナノファイバー集合体を得ることができる。

【0028】

ここで、ナノファイバー集合体の前駆体であるポリマーアロイ繊維中で易溶解性ポリマーが海（マトリックス）、難溶解性ポリマーが島（ドメイン）となし、その島サイズを制御することが重要である。ここで、島サイズは、ポリマーアロイ繊維の横断面を透過型電子顕微鏡（TEM）観察し、直径換算で評価したものである。前駆体中での島サイズによりナノファイバーの直径がほぼ決定されるため、島サイズの分布は本発明のナノファイバーの直径分布に準じて設計される。このため、アロイ化するポリマーの混練が非常に重要であり、本発明では混練押出機や静止混練器等によって高混練することが好ましい。なお、単純なチップブレンド（特許文献2）では混練が不足するため、本発明のような数十nmサイズで島を分散させることは困難である。

【0029】

具体的に混練を行う際の目安としては、組み合わせるポリマーにもよるが、混練押出機を用いる場合は、2軸押出混練機を用いることが好ましく、静止混練器を用いる場合は、その分割数は100万以上とすることが好ましい。

【0030】

また、島を数十nmサイズで超微分散させるには、ポリマーの組み合わせも重要である。

【0031】

島ドメイン（ナノファイバー断面）を円形に近づけるためには、島ポリマーと

海ポリマーは非相溶であることが好ましい。しかしながら、単なる非相溶ポリマーの組み合わせでは島ポリマーが充分超微分散化し難い。このため、組み合わせるポリマーの相溶性を最適化することが好ましいが、このための指標の一つが溶解度パラメータ（SP値）である。SP値とは（蒸発エネルギー／モル容積） $1/2$ で定義される物質の凝集力を反映するパラメータであり、SP値が近い物同士では相溶性が良いポリマーアロイが得られる可能性がある。SP値は種々のポリマーで知られているが、例えば「プラスチック・データブック」旭化成アミダス株式会社／プラスチック編集部共編、189ページ等に記載されている。2つのポリマーのSP値の差が $1 \sim 9 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$ であると、非相溶化による島ドメインの円形化と超微分散化が両立させやすく好ましい。例えばN6とPETはSP値の差が $6 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$ 程度であり好ましい例であるが、N6とPEはSP値の差が $11 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$ 程度であり好ましくない例として挙げられる。

【0032】

ポリマー同士の融点差が 20°C 以下であると、特に押出混練機を用いた混練の際、押出混練機中での融解状況に差を生じにくいため高効率混練しやすく、好ましい。また、熱分解や熱劣化し易いポリマーを1成分に用いる際は、混練や紡糸温度を低く抑える必要があるが、これにも有利となるのである。ここで、非晶性ポリマーの場合は融点が存在しないためビカット軟化温度でこれに代える。

【0033】

さらに、溶融粘度も重要であり、島を形成するポリマーの方を低く設定すると剪断力による島ポリマーの変形が起こりやすいため、島ポリマーの微分散化が進みやすくナノファイバー化の観点からは好ましい。ただし、島ポリマーを過度に低粘度にすると海化しやすくなり、繊維全体に対するブレンド比を高くできないため、島ポリマー粘度は海ポリマー粘度の $1/10$ 以上とすることが好ましい。

【0034】

ポリマーアロイ中では、島ポリマーと海ポリマーが非相溶であるため、島ポリマー同士は凝集した方が熱力学的に安定である。しかし、島ポリマーを無理に超

微分散化するために、このポリマーアロイでは通常の分散径の大きいポリマーブレンドに比べ、非常に不安定なポリマー界面が多くなっている。このため、このポリマーアロイを単純に紡糸すると、不安定なポリマー界面が多いため、口金からポリマーを吐出した直後に大きくポリマー流が膨らむ「バラス現象」が発生したり、ポリマーアロイ表面の不安定化による曳糸性不良が発生し、糸の太細斑が過大となるばかりか、紡糸そのものが不能となる場合がある（超微分散ポリマーアロイの負の効果）。このような問題を回避するため、口金から吐出する際の、口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力を低くすることが好ましい。ここで、口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力はハーゲンポワズユの式（剪断応力（ dyne/cm^2 ） $= R \times P / 2L$ ）から計算する。ここで R ：口金吐出孔の半径（ cm ）、 P ：口金吐出孔での圧力損失（ dyne/cm^2 ）、 L ：口金吐出孔長（ cm ）である。また $P = (8L\eta Q / \pi R^4)$ であり、 η ：ポリマー粘度（ poise ）、 Q ：吐出量（ cm^3/sec ）、 π ：円周率である。例えば、通常のポリエステルの溶融紡糸では口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力は $1 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ 以上であるが、本発明のようなポリマーアロイを溶融紡糸する際は $3 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ 以下とすることが好ましい。このためには、口金孔径は大きく、口金孔長は短くする傾向であるが、過度にこれを行うと口金孔でのポリマーの計量性が低下し、織度斑や紡糸性悪化が発生してしまうため、吐出孔より上部にポリマー計量部を有する口金を用いることが好ましい。ポリマー計量部は、具体的には孔径を吐出孔より絞った部位とすることが好ましい。

【0035】

また、溶融紡糸での曳糸性や紡糸安定性を十分確保する観点から、口金面温度は母ポリマーの融点から 25°C 以上とすることが好ましい。

【0036】

上記したように、本発明で用いる超微分散化したポリマーアロイを紡糸する際は、紡糸口金設計が重要であるが、糸の冷却条件も重要である。上記したようにポリマーアロイは非常に不安定な溶融流体であるため、口金から吐出した後に速やかに冷却固化させることが好ましい。このため、口金から冷却開始までの距離は $1 \sim 15 \text{ cm}$ とすることが好ましい。ここで、冷却開始とは糸の積極的な冷却

が開始される位置のことを意味するが、実際の熔融紡糸装置ではチムニー上端部でこれに代える。

【0037】

紡糸速度は特に限定されないが、紡糸過程でのドラフトを高くする観点から高速紡糸ほど好ましい。紡糸ドラフトとしては100以上とすることが、得られるナノファイバー直径を小さくする観点から好ましい。

【0038】

また、紡糸されたポリマーアロイ繊維には延伸・熱処理を施すことが好ましいが、延伸の際の予熱温度は島ポリマーのガラス転移温度 (T_g) 以上の温度することで、糸斑を小さくすることができ、好ましい。

【0039】

本製造方法は、以上のようなポリマーの組み合わせ、紡糸・延伸条件の最適化を行うことで、島ポリマーが数十nmに超微分散化し、しかも糸斑の小さなポリマーアロイ繊維を得ることを可能にするものである。このようにして糸長手方向に糸斑の小さなポリマーアロイ繊維を前駆体とすることで、ある断面だけでなく長手方向のどの断面をとっても単糸繊維ばらつきの小さなナノファイバー集合体とすることができるのである。前駆体であるポリマーアロイ繊維のウースター斑は15%以下とすることが好ましく、より好ましくは5%以下である。

【0040】

このようにして得られたポリマーアロイ繊維から海ポリマーである易溶解ポリマーを溶剤で溶出することで、ナノファイバー集合体を得るのであるが、その際、溶剤としては水溶液系のものを用いることが環境負荷を低減する観点から好ましい。具体的にはアルカリ水溶液や熱水を用いることが好ましい。このため、易溶解ポリマーとしては、ポリエステル等のアルカリ加水分解されるポリマーやポリアルキレングリコールやポリビニルアルコールおよびそれらの誘導体等の熱水可溶性ポリマーが好ましい。

【0041】

このような製造方法により繊維長が数十 μ mから場合によってはcmオーダー以上のナノファイバーがところどころ接着したり絡み合った紡績糸形状のナノフ

ファイバー集合体を得られるのである。

【0042】

また、上記製造方法において、特に口金直上に静止混練器を位置させた場合にはナノファイバーが理論上無限に伸びた長繊維形状のナノファイバー集合体を得られる場合もある。

【0043】

本発明では、従来のナノファイバーとは全く異なり、前駆体であるポリマーアロイ繊維を延伸・熱処理することによりナノファイバーも延伸・熱処理することが初めて可能となったため、引っ張り強度や収縮率を自由にコントロールできるようになった。ここで、本発明のナノファイバー集合体の強度は 1 cN/dtex 以上であれば繊維製品の力学物性を向上できるため好ましい。ナノファイバー集合体の強度は、より好ましくは 2 cN/dtex 以上である。また、本発明のナノファイバー集合体の収縮率は用途に応じて調整可能であるが、衣料用途に用いる場合は 140°C 乾熱収縮は 10% 以下であることが好ましい。さらに、前駆体であるポリマーアロイ繊維を捲縮加工することも可能である。

【0044】

本発明のナノファイバー集合体は、従来とは異なり、長繊維、短繊維、不織布、熱成形体等様々な繊維製品形態を採ることができる。そして、シャツやブルゾン、パンツ、コート、人工皮革といった衣料用途のみならず、カップやパッド等の衣料資材用途、カーテンやカーペット、マット、家具等のインテリア用途、さらにワイピングクロス、研磨布、フィルター等の産業資材用途、車両内装用途、細胞吸着材のような医療用途にも好適に用いることができる。

【0045】

【実施例】

以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明する。なお、実施例中の測定方法は以下の方法を用いた。

【0046】

A. ポリマーの溶融粘度

東洋精機キャピログラフ 1B によりポリマーの溶融粘度を測定した。なお、サ

ンプル投入から測定開始までのポリマーの貯留時間は10分とした。

【0047】

B. 融点

Perkin Elmer DSC-7を用いて2nd runでポリマーの融解を示すピークトップ温度をポリマーの融点とした。この時の昇温速度は16℃/分、サンプル量は10mgとした。

【0048】

C. 口金吐出孔での剪断応力

口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力はハーゲンポワズユの式（剪断応力（ dyne/cm^2 ） $= R \times P / 2L$ ）から計算する。ここでR：口金吐出孔の半径（cm）、P：口金吐出孔での圧力損失（ dyne/cm^2 ）、L：口金吐出孔長（cm）である。また $P = (8L\eta Q / \pi R^4)$ であり、 η ：ポリマー粘度（poise）、Q：吐出量（ cm^3/sec ）、 π ：円周率である。ここで、ポリマー粘度は口金吐出孔の温度、剪断速度での値を用いる必要があるが、吐出孔径の大きな口金を用いた場合は剪断速度が 100sec^{-1} 以下とかなり低くなるため、キャピログラフ測定の実測値としてポリマー粘度を決定することが難しい場合がある。この時は、より高剪断速度での実測値やより低温での実測値から外挿して粘度を見積もった。

【0049】

D. ポリマーアロイ繊維のウースター斑（U%）

ツェルベガーウスター株式会社製USTER TESTER 4を用いて給糸速度200m/分でノーマルモードで測定を行った。

【0050】

E. TEMによる繊維横断面観察

繊維の横断面方向に超薄切片を切り出し、透過型電子顕微鏡（TEM）で繊維横断面を観察した。また、ナイロンはリタングステン酸で金属染色した。

【0051】

TEM装置：日立社製H-7100FA型

F. ナノファイバーの数平均による単糸繊度、直径

単糸繊維の平均値は以下のようにして求める。すなわち、TEMによる繊維横断面写真を画像処理ソフト（WINROOF）を用いて単糸直径および繊維度を計算し、その単純な平均値を求めた。これを「数平均による単糸繊維度」とした。この時、平均に用いるナノファイバー数は同一横断面内で無作為抽出した300本以上の単糸直径を測定したが、これをナノファイバー集合体長として互いに10m以上離れた5カ所で行い、合計1500本以上の単糸直径を用いて計算した。

【0052】

G. ナノファイバーの単糸繊維度ばらつき

ナノファイバーの単糸繊維度ばらつきは、以下のようにして評価する。すなわち、上記数平均による単糸繊維度を求める際に使用したデータを用い、ナノファイバーそれぞれの単糸繊維度を d_{t_i} としその総和を総繊維度（ $d_{t_1} + d_{t_2} + \dots + d_{t_n}$ ）とする。また、同じ単糸繊維度を持つナノファイバーの頻度（個数）を数え、その積を総繊維度で割ったものをその単糸繊維度の繊維比率とする。

【0053】

H. ナノファイバーの直径ばらつき幅

ナノファイバーの直径ばらつき幅は以下のようにして評価する。すなわち、ナノファイバーの単糸直径の中心値付近で単糸直径差が30nmの幅に入る単糸の繊維比率で評価する。これは、中心繊維度付近へのばらつきの集中度を意味しており、この繊維比率が高いほどばらつきが小さいことを意味している。これも上記数平均による単糸繊維度を求める際に使用したデータを用いた。

【0054】

I. SEM観察

繊維に白金-パラジウム合金を蒸着し、走査型電子顕微鏡で繊維側面を観察した。

【0055】

SEM装置：日立社製S-4000型

J. 力学特性

ナノファイバー集合体10mの重量を $n=5$ 回測定し、この平均値からナノ

ファイバー集合体の織度 (d t e x) を求めた。そして、室温 (25℃) で、初期試料長 = 200 mm、引っ張り速度 = 200 mm/分とし、J I S L 1013 に示される条件で荷重-伸長曲線を求めた。次に破断時の荷重値を初期の織度で割り、それを強度とし、破断時の伸びを初期試料長で割り伸度として強伸度曲線を求めた。

【0056】

K. 吸湿性 (ΔMR)

サンプルを秤量瓶に 1 ~ 2 g 程度はかり取り、110℃に2時間保ち乾燥させ重量を測定し (W_0)、次に対象物質を 20℃、相対湿度 65% に 24 時間保持した後重量を測定する (W_{65})。そして、これを 30℃、相対湿度 90% に 24 時間保持した後重量を測定する (W_{90})。そして、以下の式にしたがい計算を行う。

【0057】

$$MR_{65} = [(W_{65} - W_0) / W_0] \times 100\% \quad \dots \quad (1)$$

$$MR_{90} = [(W_{90} - W_0) / W_0] \times 100\% \quad \dots \quad (2)$$

$$\Delta MR = MR_{90} - MR_{65} \quad \dots \quad (3)$$

L. 可逆的水膨潤性および糸長手方向の膨潤率

繊維を 60℃で4時間乾燥した後、原長 (L_0) を測定する。そしてこの繊維を 25℃の水に 10 分間浸漬した後、水から取り出し素早く処理後長 (L_1) を測定する。さらにこの繊維を 60℃で4時間乾燥後、乾燥後長 (L_2) を測定する。そして、乾燥/水浸漬の3回繰り返し、3回目の糸長手方向の膨潤率が1回目の糸長手方向の膨潤率に対して 50% 以上であれば可逆的水膨潤性を有しているとした。糸長手方向の膨潤率は以下のようにして計算した。なお、繊維の長さは、繊維の2カ所に色つきの糸を結びその間の距離を測定した。この距離は約 100 mm となるようにした。

【0058】

$$\text{糸長手方向の膨潤率 (\%)} = ((L_1 - L_0) / L_0) \times 100 (\%)$$

実施例 1

熔融粘度 530 p o i s e (262℃、剪断速度 121.6 s e c⁻¹)、融点

220℃のN6（20重量%）と熔融粘度3100 poise（262℃、剪断速度121.6 sec⁻¹）、融点225℃のイソフタル酸を8mol%、ビスフェノールAを4mol%共重合した融点225℃の共重合PET（80重量%）を2軸押し出し混練機で260℃で混練してポリマーアロイチップを得た。このポリマーアロイを275℃の熔融部2で熔融し、紡糸温度280℃のスピンブロック3に導いた。そして、限界濾過径15 μmの金属不織布でポリマーアロイ熔融体を濾過した後、口金面温度262℃とした口金5から熔融紡糸した（図12）。この時、口金としては図13に示すように吐出孔上部に直径0.3mmの計量部12を備えた、吐出孔径14が0.7mm、吐出孔長13が1.75mmのものをを用いた。そして、この時の単孔あたりの吐出量は2.9g/分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は $1.5 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ （ポリマーアロイの粘度は1900 poise、262℃、剪断速度77 sec⁻¹）と充分低いものであった。さらに、口金下面から冷却開始点（チムニー6の上端部）までの距離は9cmであった。吐出された糸条は20℃の冷却風で1mにわたって冷却固化され、口金5から1.8m下方に設置した給油ガイド8で給油された後、非加熱の第1引き取りローラー9および第2引き取りローラー10を介して900m/分で巻き取られた。この時の紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。そして、これを第1ホットローラー17の温度を90℃、第2ホットローラー18の温度を130℃として延伸熱処理した（図14）。この時、第1ホットローラー17と第2ホットローラー18間の延伸倍率を3.2倍とした。得られたポリマーアロイ繊維は120 dtex、12フィラメント、強度4.0 cN/dtex、伸度35%、U%=1.7%の優れた特性を示した。また、得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、共重合PETが海（薄い部分）、N6（濃い部分）が島の海島構造を示し（図2）、島N6の数平均による直径は53nmであり、N6が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

【0059】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて丸編みを作製し、これを3%の水酸化ナトリウム水溶液（90℃、浴比1:100）で2時間浸漬することでポリ

マーアロイ繊維中の共重合PETの99%以上を加水分解除去した。この結果得られた、N6単独糸からなる丸編みは、海ポリマーである共重合PETが除去されたにもかかわらず、マクロに見るとあたかも長繊維や紡績糸のように連続しており、丸編み形状を保っていた。そして、この丸編みは通常のN6繊維からなる丸編みとは全く異なり、ナイロン特有の「ヌメリ感」が無く、逆に絹のような「きしみ感」やレーヨンのような「ドライ感」を有する物であった。

【0060】

このN6単独糸からなる丸編みから糸を引きだし、まず光学顕微鏡で繊維側面観察を行ったところ、アルカリ処理前の繊維に比べ繊維径が約2/3程度になっており、海ポリマーを除去することによって繊維半径方向に収縮が起こっていることが分かった(図4)。次に、これの繊維側面をSEMにより観察したところ、この糸は1本の糸ではなく無数のナノファイバーがところどころ接合しながら繋がったナノファイバー集合体であることが分かった(図3)。また、このN6ナノファイバー集合体のナノファイバー同士の間隔は数10~200nm程度であり、極めて微小な空隙が存在していた。さらにこれの繊維横断面をTEMによって観察した結果を図1に示すが、このN6ナノファイバーは単糸直径が数十nm程度であることがわかった。そして、ナノファイバーの数平均による単糸直径は56nm(3×10^{-5} d t e x)と従来にない細さであった。また、単糸繊維度が $1 \times 10^{-7} \sim 9 \times 10^{-5}$ d t e x (単糸直径で1~100nm)の繊維度比率は99%であり、特に単糸直径で55~84nmの間に入る単糸繊維度比率は71%であり、単糸繊維度ばらつきはごく小さいものであった。TEM写真から解析したナノファイバーの単糸直径および単糸繊維度のヒストグラムを図5、6に示すが、この時、単糸直径で10nm刻みで本数(頻度)および繊維度比率を数えた。単糸直径で10nm刻みとは、例えば単糸直径55~64nmのものは単糸直径60nm、また糸直径75~84nmのものは単糸直径80nmとして数えたことを意味している。

【0061】

また、このN6単独からなる丸編みの吸湿率(ΔMR)を測定したところ、6%と綿を凌駕する優れた吸湿性を示した。さらに、このN6ナノファイバー集合

体からなる糸の水に対する糸長手方向の膨潤性を調べたところ、可逆的に吸水膨潤／乾燥収縮を繰り返した（図 11）。糸長手方向の吸水膨潤率は 7% と、通常の N6 繊維の 3% に比べはるかに高い値であった。また、この N6 ナノファイバー集合体からなる糸の力学特性を測定したところ、強度 2.0 cN/dtex 、伸度 50% であった。さらに 140°C 乾熱での収縮率は 3% であった。

【0062】

さらに、この丸編みにバフィングを施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

【0063】

実施例 2

N6 を溶融粘度 2120 poise (262°C 、剪断速度 121.6 sec^{-1})、融点 220°C の N6 (20 重量%) として、実施例 1 と同様に 2 軸押出混練機を用いポリマーアロイチップを得た。そして、単孔あたりの吐出量は 1.0 g/分 、口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は $6.7 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$ (ポリマーアロイの粘度は 2600 poise 、 262°C 、剪断速度 27 sec^{-1}) として実施例 1 と同様に溶融紡糸を行い、ポリマーアロイ未延伸糸を得た。この時の紡糸性は良好であり、24 時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。そして、これを延伸倍率を 3.0 倍として、やはり実施例 1 と同様に延伸し、 128 dtex 、36 フィラメント、強度 4.1 cN/dtex 、伸度 37%、 $U\% = 1.2\%$ の優れた特性を有するポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、実施例 1 同様、共重合 PET が海、N6 が島の海島構造を示し、島 N6 の数平均による直径は 40 nm であり、N6 が微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

【0064】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 1 同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単糸繊維ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径は 43 nm ($2 \times 10^{-5} \text{ dtex}$) と従来にない細さであり、単糸

織度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0065】

また、このナノファイバー集合体からなる丸編みの吸湿率 (ΔMR) は 6 %、糸長手方向の吸水膨潤率は 7 % であった。また、この N6 ナノファイバー集合体からなる糸は、強度 2.2 cN/dtex 、伸度 50 % であった。さらに 140 °C 乾熱での収縮率は 3 % であった。

【0066】

さらに、この丸編みにバフィングを施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

【0067】

実施例 3

N6 を熔融粘度 5000 poise (262 °C、剪断速度 121.6 sec^{-1})、融点 220 °C の N6 (20 重量%) として実施例 2 と同様に熔融紡糸を行った。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は $1.0 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ (ポリマーアロイの粘度は 3800 poise 、262 °C、 27 sec^{-1}) として実施例 1 と同様に熔融紡糸を行い、ポリマーアロイ未延伸糸を得た。この時の紡糸性は良好であり、24 時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。そして、これをやはり実施例 2 と同様に延伸・熱処理して 128 dtex 、36 フィラメント、強度 4.5 cN/dtex 、伸度 37 % の、 $U\% = 1.9\%$ の優れた特性を有するポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、実施例 1 同様、共重合 PET が海、N6 が島の海島構造を示し、島 N6 の数平均による直径は 60 nm であり、N6 が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

【0068】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 1 同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単糸織度ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径は 65 nm ($4 \times 10^{-5} \text{ dtex}$) と従来にない細さであり、単糸

繊維ばらつきも非常に小さいものであった。

【0069】

また、このナノファーバー集合体からなる丸編みの吸湿率 (ΔMR) は 6 %、糸長手方向の吸水膨潤率は 7 % であった。また、この N6 ナノファイバー集合体からなる糸は、強度 2.4 cN/dtex 、伸度 50 % であった。さらに 140 °C 乾熱での収縮率は 3 % であった。

【0070】

さらに、この丸編みにバフィングを施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

【0071】

実施例 4

N6 をブレンド比をポリマーアロイ全体に対し 50 重量% として、実施例 3 と同様に熔融紡糸を行った。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は $1.2 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ として実施例 1 と同様に熔融紡糸を行い、ポリマーアロイ未延伸糸を得た。この時の紡糸性は良好であり、24 時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。そして、これをやはり実施例 2 と同様に延伸・熱処理して 128 dtex 、36 フィラメント、強度 4.3 cN/dtex 、伸度 37 %、 $U\% = 2.5\%$ の優れた特性を有するポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、実施例 1 同様、共重合 PET が海、N6 が島の海島構造を示し、島 N6 の数平均による直径は 80 nm であり、N6 が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

【0072】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 1 同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単糸繊維ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径は 84 nm ($6 \times 10^{-5} \text{ dtex}$) と従来にない細さであり、単糸繊維ばらつきも非常に小さいものであった。

【0073】

また、このN6ナノファイバー集合体からなる糸は、強度 2.6 cN/dtex 、伸度50%であった。

【0074】

比較例1

熔融粘度 1800 poise (290°C 、剪断速度 121.6 sec^{-1})、融点 255°C のPETを島成分に、熔融粘度 1000 poise (290°C 、剪断速度 121.6 sec^{-1})、ビカット軟化温度 170°C のポリスチレン (PS) を海成分に用いて、特開昭53-106872号公報の実施例1記載のように海島複合糸を得た。そして、これをやはり特開昭53-106872号公報の実施例記載のようにトリクロロエチレン処理によりPSを99%以上除去して超極細糸を得た。この繊維横断面をTEM観察したところ、超極細糸の単糸直径は $2.0 \mu\text{m}$ (0.04 dtex) と大きいものであった。

【0075】

比較例2

熔融粘度500ポイズ (280°C 、 121.6 sec^{-1})、融点 220°C のN6と熔融粘度2100ポイズ (280°C 、 121.6 sec^{-1})、融点 255°C のPETをN6ブレンド比を20重量%となるようにチップブレンドした後、 290°C で熔融し、紡糸温度を 296°C 、口金面温度 280°C 、口金孔数36、吐出孔径 0.30 mm 、吐出孔長 50 mm のずん胴口金として実施例1と同様に熔融紡糸を行い、紡糸速度 1000 m/分 で未延伸糸を巻き取った。ただし、単純なチップブレンドであり、ポリマー同士の融点差も大きいためN6とPETのブレンド斑が大きく、口金下で大きなバラスが発生しただけでなく、曳糸性にも乏しく、安定して糸を巻き取ることはできなかったが、少量の未延伸糸を得て、第1ホットローラー17の温度を 85°C 、延伸倍率3倍として実施例1と同様に延伸を行い、 100 dtex 、36フィラメントの延伸糸を得た。

【0076】

この糸を用いて実施例1と同様に丸編みとなし、やはりアルカリ処理によりPET成分を99%以上除去した。得られた丸編みからN6単独糸を引き出し、TEMにより繊維横断面観察を行ったところ、単糸直径が $400 \text{ nm} \sim 4 \mu\text{m}$ (単

糸繊度 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ d t e x}$) の超極細糸が生成していることを確認した。しかし、これの数平均による単糸繊度は $9 \times 10^{-3} \text{ d t e x}$ (単糸直径 $1.0 \mu\text{m}$) と大きいものであった。さらに N6 超極細糸の単糸繊度ばらつきも大きいものであった。

【0077】

比較例 3

熔融粘度 3950 ポイズ (262°C 、 121.6 sec^{-1})、融点 220°C の N6 と熔融粘度 560 ポイズ (262°C 、 121.6 sec^{-1})、融点 105°C の PE とを N6 ブレンド比を 65 重量% となるようにチップブレンドした後、図 15 の装置を用い、1 軸押出混練機 21 の温度を 260°C として熔融した後、口金孔数 12、吐出孔径 0.30 mm 、吐出孔長 50 mm のずん胴口金として実施例 1 と同様に熔融紡糸を行った。ただし、N6 と PE のブレンド斑が大きく、口金下で大きなバラスが発生しただけでなく、曳糸性にも乏しく、安定して糸を巻き取ることはできなかったが、少量の未延伸糸を得て、実施例 1 と同様に延伸・熱処理を行い、 82 d t e x 、12 フィラメントの延伸糸を得た。この時の延伸倍率は 2.0 倍とした。

【0078】

この糸を用いて実施例 1 と同様に丸編みとなし、 85°C のトルエンにより 1 時間以上 PE を溶出処理し PE の 99% 以上を除去した。得られた丸編みから N6 単独糸を引き出し、TEM により繊維横断面観察を行ったところ、単糸直径が $0.0 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ (単糸繊度 $2 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-2} \text{ d t e x}$) の超極細糸が生成していることを確認した。これの数平均による単糸繊度は $9 \times 10^{-3} \text{ d t e x}$ (単糸直径 $1.0 \mu\text{m}$) と大きいものであった。さらに N6 超極細糸の単糸繊度ばらつきも大きいものであった。

【0079】

比較例 4

熔融粘度 1500 ポイズ (262°C 、 121.6 sec^{-1})、融点 220°C の N6 と熔融粘度 1450 ポイズ (262°C 、 121.6 sec^{-1})、融点 105°C の PE とを N6 ブレンド比を 20 重量% となるようそれぞれのポリマーを計量

しながら 2 軸押し出し混練機に導く図 17 の装置を用い、比較例 3 と同様に熔融紡糸を行った。ただし、N6 と PE のブレンド斑が大きく、口金下で大きなバラスが発生しただけでなく、曳糸性にも乏しく、安定して糸を巻き取ることはできなかったが、少量の未延伸糸を得て、実施例 1 と同様に延伸・熱処理を行い、82 d t e x、12 フィラメントの延伸糸を得た。この時の延伸倍率は 2.0 倍とした。

【0080】

この糸を用いて実施例 1 と同様に丸編みとなし、85℃のトルエンにより 1 時間以上 PE を溶出処理し PE の 99% 以上を除去した。得られた丸編みから N6 単独糸を引き出し、TEM により繊維横断面観察を行ったところ、単糸直径が 100 nm \sim 1 μ m (単糸繊度 $9 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3}$ d t e x) の超極細糸が生成していることを確認した。しかし、これの数平均による単糸繊度は 1×10^{-3} d t e x (単糸直径 384 nm) と大きいものであった。さらに、これは超極細糸の単糸繊度ばらつきも大きいものであった (図 7、8)。

【0081】

比較例 5

特公昭 60-28922 号公報第 11 図記載の紡糸パックおよび口金を用いて、比較例 1 記載の PS および PET を用い、比較例 1 と同様に海島複合糸を得た。この時、海島複合糸の島成分は PS と PET の 2 : 1 (重量比) のブレンドポリマー、海成分として PS を用いた (海島複合比は重量比で 1 : 1)。具体的には該公報第 11 図において A 成分を PET、B および C 成分を PS とした。そして、これをやはり比較例 1 と同様にトリクロロエチレン処理して PS を 99% 以上除去して超極細糸を得た。この繊維横断面を観察したところ、最小で単糸直径 100 nm 程度の単糸もごく微量存在したが、PS 中への PET の分散が悪いため、これの数平均による単糸繊度は 9×10^{-4} d t e x (単糸直径 326 nm) と大きいものであり、超極細糸の単糸繊度ばらつきも大きなものであった (図 9、10)。

【0082】

【表 1】

	島ポリマー			海ポリマー			吐出孔 剪断応力 (dyne/cm ²)
	ポリマー	熔融粘度 (poise)	比 (wt%)	ポリマー	熔融粘度 (poise)	比 (wt%)	
実施例 1	N 6	530	20	共重合PET	3100	80	1.5×10^5
実施例 2	N 6	2120	20	共重合PET	3100	80	6.7×10^4
実施例 3	N 6	5000	20	共重合PET	3100	80	1.0×10^5
実施例 4	N 6	5000	50	共重合PET	3100	50	1.2×10^{-5}
比較例 1	P E T	1800	96	P S	1000	4	—
比較例 2	N 6	500	20	P E T	2100	80	5.1×10^5
比較例 3	N 6	3950	65	P E	560	35	1.5×10^6
比較例 4	N 6	1500	20	P E	1450	80	6.0×10^5
比較例 5	PS/PET	—	50	P S	—	50	—

【0083】

【表 2】

	数平均		ばらつき		強度 (cN/dtex)
	直径 (nm)	繊度 (dtex)	繊度比率 (%)	範囲 直径範囲：繊度比率	
実施例 1	56	3×10^{-5}	99	55~84nm : 71%	2.0
実施例 2	43	2×10^{-5}	100	45~74nm : 75%	2.2
実施例 3	65	4×10^{-5}	98	65~94nm : 70%	2.4
実施例 4	84	6×10^{-5}	78	75~104nm : 64%	2.6
比較例 1	2000	4×10^{-2}	0	—	—
比較例 2	1000	9×10^{-3}	0	974~1005nm : 10%	—
比較例 3	1000	9×10^{-3}	0	974~1005nm : 10%	—
比較例 4	384	1×10^{-3}	0	395~424nm : 10%	—
比較例 5	326	9×10^{-4}	0	395~424nm : 10%	—

繊度比率：単糸繊度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ dtex の範囲の繊度比率
 範囲：直径差 30 nm の間の繊度比率

【0084】

実施例 5

実施例 1 で用いた N 6 と共重合 P E T を図 16 の装置を用いて別々に 270℃ で溶融した後、ポリマー融液を紡糸温度を 280℃ のスピンドック 3 に導いた。そして、紡糸パック 4 内に装着した静止混練器 22（東レエンジニアリング社製“ハロミキサー”）を用いて 2 種のポリマーを 104 万分割して充分混合した後、実施例 1 同様に溶融紡糸を行った。この時のポリマーのブレンド比は N 6 が 20 重量%、共重合 P E T が 80 重量%であった。この未延伸糸にやはり実施例 1 と同様に延伸・熱処理を施した。得られたポリマーアロイ繊維は 120 dtex、12 フィラメント、強度 3.9 cN/dtex、伸度 38%、U%=1.7% の優れた特性を示した。このポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察した

ところ、実施例 1 同様、共重合 PET が海、N 6 が島の海島構造を示し、島 N 6 の数平均による直径は 52 nm であり、N 6 が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

【0085】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 1 同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単糸繊度ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径は 54 nm (3×10^{-5} d t e x) と従来にない細さであり、単糸繊度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0086】

また、このナノファイバー集合体からなる丸編みの吸湿率 (Δ MR) は 6%、糸長手方向の吸水膨潤率は 7% であった。また、この N 6 ナノファイバー集合体からなる糸は、強度 2.0 cN/d t e x、伸度 50% であった。さらに 140℃ 乾熱での収縮率は 3% であった。

【0087】

さらに、この丸編みにバフィングを施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

【0088】

実施例 6

実施例 1 で用いた N 6 と共重合 PET を図 17 の装置を用いて 270℃ の 2 軸押出混練機で熔融混練した後、ポリマー融液を紡糸温度を 280℃ のスピンドル 3 に導いた。そして、実施例 1 同様に熔融紡糸を行った。この時のポリマーのブレンド比は N 6 が 20 重量%、共重合 PET が 80 重量% であった。この未延伸糸にやはり実施例 1 同様に延伸・熱処理を施した。得られたポリマーアロイ繊維は 120 d t e x、12 フィラメント、強度 3.9 cN/d t e x、伸度 38%、U%=1.7% の優れた特性を示した。このポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、実施例 1 同様、共重合 PET が海、N 6 が島の海島構造を示し、島 N 6 の数平均による直径は 54 nm であり、N 6 が超微分散化し

たポリマーアロイ繊維が得られた。

【0089】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例1同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単糸繊度ばらつきを実施例1同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径は56nm (3×10^{-5} dtex) と従来にない細さであり、単糸繊度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0090】

また、このナノファイバー集合体からなる丸編みの吸湿率 (ΔMR) は6%、糸長手方向の吸水膨潤率は7%であった。また、このN6ナノファイバー集合体からなる糸は、強度2.0 cN/dtex、伸度50%であった。さらに140℃乾熱での収縮率は3%であった。

【0091】

さらに、この丸編みにバフィングを施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

【0092】

【表3】

	島ポリマー			海ポリマー			混練順序	吐出孔 剪断応力 (dyne/cm ²)
	ポリマー	熔融粘度 (poise)	比 (wt%)	ポリマー	熔融粘度 (poise)	比 (wt%)		
実施例5	N6	530	20	共重合PET	3100	80	紡糸後 [※] 内	1.5×10^5
実施例6	N6	530	20	共重合PET	3100	80	紡糸後 [※] 前	1.5×10^5

【0093】

【表4】

	数平均		ばらつき		強度 (cN/dtex)
	直径 (nm)	繊度 (dtex)	繊度比率 (%)	範囲 直径範囲：繊度比率	
実施例5	54	3×10^{-5}	100	55~84nm：72%	2.0
実施例6	56	3×10^{-5}	100	55~84nm：70%	2.0

繊度比率：単糸繊度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ dtex の範囲の繊度比率
範囲：直径差30nmの間の繊度比率

【0094】

実施例 7

共重合PETを熱水可溶性ポリマーである第一工業製薬株式会社製“パオゲンPP-15”（溶融粘度3500 poise、262℃、121.6 sec⁻¹、融点55℃）、口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は 1.5×10^5 dyne/cm²（ポリマーアロイの粘度は1900 poise、262℃、剪断速度77 sec⁻¹）、紡糸速度を5000 m/分として実施例1と同様に混練、溶融紡糸を行った。得られたポリマーアロイ繊維は70 d tex、12フィラメント、強度3.8 cN/d tex、伸度50%、U%=1.7%の優れた特性を示した。このポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、共重合PETが海、N6が島の海島構造を示し、島N6の数平均による直径は53 nmであり、N6が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

【0095】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例1同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単糸繊維ばらつきを実施例1同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径は56 nm (3×10^{-5} d tex)と従来にない細さであり、単糸繊維ばらつきも非常に小さいものであった。

【0096】

また、このナノファイバー集合体からなる丸編みの吸湿率(ΔMR)は6%、糸長手方向の吸水膨潤率は7%であった。また、このN6ナノファイバー集合体からなる糸は、強度2.0 cN/d tex、伸度60%であった。

【0097】

さらに、この丸編みにバフィングを施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

【0098】

実施例 8

N6の代わりに溶融粘度1000 poise（280℃、121.6 sec⁻¹）、融点250℃のN66を用い、図11の装置を用いてN66を270℃、実

施例 7 で用いた熱水可溶性ポリマーを 80℃で熔融した後、ポリマー融液を紡糸温度を 280℃のスピンブロック 3 に導いた。そして、実施例 5 同様に熔融紡糸を行った。この時のポリマーのブレンド比は N66 が 20 重量%、熱水可溶性ポリマーが 80 重量%、単孔あたりの吐出量は 2.9 g/分とした。この時の紡糸速度は 5000 m/分、口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は $1.9 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ (ポリマーアロイの粘度は 2500 poise、262℃、剪断速度 77 sec^{-1}) と充分低いものであった。そして、70 dtex、12 フィラメント、強度 4.5 cN/dtex、伸度 45% のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、N66 が島の海島構造を示し、島 N66 の数平均による直径は 58 nm であり、N66 が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

【0099】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 1 同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単糸繊維ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径は 62 nm ($3 \times 10^{-5} \text{ dtex}$) と従来にない細さであり、単糸繊維ばらつきも非常に小さいものであった。

【0100】

また、このナノファイバー集合体からなる丸編みの吸湿率 (ΔMR) は 6%、糸長手方向の吸水膨潤率は 7% であった。また、この N6 ナノファイバー集合体からなる糸は、強度 2.5 cN/dtex、伸度 60% であった。

【0101】

さらに、この丸編みにバフィングを施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いをふくむ。

【0102】

実施例 9

熔融粘度 3000 poise (262℃、 121.6 sec^{-1})、融点 225℃の共重合 PET (PEG1000 を 8 重量%、イソフタル酸を 7 mol% 共重

合) と実施例 7 で用いた熱水可溶性ポリマーを実施例 6 同様に混練、熔融紡糸した。この時のポリマーのブレンド比は共重合 P E T が 20 重量%、熱水可溶性ポリマーが 80 重量%、単孔あたりの吐出量は 1.0 g/分、紡糸速度は 6000 m/分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は $8.6 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$ (ポリマーアロイの粘度は 3200 poise、262℃、剪断速度 27 sec^{-1}) と充分低いものであった。そして、60 dtex、36 フィラメント、強度 3.0 cN/dtex 、伸度 55% のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、共重合 P E T が島の海島構造を示し、島共重合 P E T の数平均による直径は 52 nm であり、共重合 P E T が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

【0103】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 1 同様に丸編み作製後、100℃の熱水で熱水可溶性ポリマーを溶出することにより、絹のような「きしみ感」やレーヨンのような「ドライ感」を有するナノファイバー集合体からなる丸編みを得た。そして、ナノファイバーの単糸繊維ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径は 54 nm ($3 \times 10^{-5} \text{ dtex}$) と従来にない細さであり、単糸繊維ばらつきも非常に小さいものであった。

【0104】

また、このナノファイバー集合体からなる丸編みの吸湿率 (ΔMR) は 2% であった。また、この N6 ナノファイバー集合体からなる糸は、強度 1.5 cN/dtex 、伸度 70% であった。

【0105】

実施例 10

熔融粘度 1900 poise (280℃、 121.6 sec^{-1})、融点 255℃の P E T と実施例 7 で用いた熱水可溶性ポリマーを実施例 9 同様に混練、熔融紡糸した。この時のポリマーのブレンド比は P E T が 20 重量%、熱水可溶性ポリマーが 80 重量%、P E T の熔融温度は 285℃、熱水可溶性ポリマーの熔融

温度は80℃、単孔あたりの吐出量は1.0 g/分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は $8.8 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$ (ポリマーアロイの粘度は3300 poise、262℃、剪断速度 27 sec^{-1})と充分低いものであった。そして、60 dtex、36フィラメント、強度 3.0 cN/dtex 、伸度45%のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、PETが島の海島構造を示し、島PETの数平均による直径は62 nmであり、PETが超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

【0106】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例9と同様の操作により、ナノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による単糸直径は65 nm ($3 \times 10^{-5} \text{ dtex}$)と従来にない細さであり、単糸繊維ばらつきも非常に小さいものであった。

【0107】

実施例11

熔融粘度1200 poise (262℃、 121.6 sec^{-1})、融点225℃のPBTと実施例7で用いた熱水可溶性ポリマーを実施例9同様に混練、熔融紡糸した。この時のポリマーのブレンド比はPETが20重量%、熱水可溶性ポリマーが80重量%、PBTの熔融温度は255℃、熱水可溶性ポリマーの熔融温度は80℃、紡糸温度は265℃、単孔あたりの吐出量は1.0 g/分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は $7.5 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ (ポリマーアロイの粘度は2800 poise、250℃、剪断速度 27 sec^{-1})と充分低いものであった。そして、60 dtex、36フィラメント、強度 3.0 cN/dtex 、伸度45%のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、PBTが島の海島構造を示し、島PBTの数平均による直径は62 nmであり、PBTが超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

【0108】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例9と同様の操作により、ナ

ノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による単糸直径は65 nm (4×10^{-5} d t e x) と従来にない細さであり、単糸繊度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0109】

実施例 12

熔融粘度 2200 p o i s e (262℃、121.6 s e c⁻¹)、融点 225℃の P T T と実施例 7 で用いた熱水可溶性ポリマーを実施例 9 同様に混練、熔融紡糸した。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は 9.4×10^4 d y n e / c m² (ポリマーアロイの粘度は 3500 p o i s e、250℃、剪断速度 27 s e c⁻¹) と充分低いものであった。そして、60 d t e x、36 フィラメント、強度 3.0 c N / d t e x、伸度 45% のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を T E M で観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、P T T が島の海島構造を示し、島 P B T の数平均による直径は 62 nm であり、P T T が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

【0110】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 9 と同様の操作により、ナノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による単糸直径は 65 nm (4×10^{-5} d t e x) と従来にない細さであり、単糸繊度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0111】

実施例 13

熔融粘度 3500 p o i s e (220℃、121.6 s e c⁻¹)、融点 170℃の P L A と実施例 7 で用いた熱水可溶性ポリマーを実施例 9 同様に混練、熔融紡糸した。この時のポリマーのブレンド比は P L A が 20 重量%、熱水可溶性ポリマーが 80 重量%、紡糸温度 235℃、口金面温度 220℃、単孔あたりの吐出量は 1.0 g / 分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は 1.2×10^5 d y n e / c m² (ポリマーアロイの粘度は 4600 p o i s e、220℃、剪断速度 27 s e c⁻¹) と充分低いものであった。そして、60 d t e x、36 フィラメント、強度 2.5 c N / d t e x、伸度 35% のポリマーアロイ

繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、PLAが島の海島構造を示し、島PLAの数平均による直径は48nmであり、PLAが超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

【0112】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例9と同様の操作により、ナノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による単糸直径は50nm (2×10^{-5} dtex) と従来にない細さであり、単糸繊維ばらつきも非常に小さいものであった。

【0113】

【表5】

	島ポリマー			海ポリマー			混練順序
	ポリマー	熔融粘度 (poise)	比 (wt%)	ポリマー	熔融粘度 (poise)	比 (wt%)	
実施例7	N6	530	20	熱水可溶性*リマ-	3500	80	混練アップ化
実施例8	N66	1000	20	熱水可溶性*リマ-	2200	80	紡糸ハック内
実施例9	共重合PET	3000	20	熱水可溶性*リマ-	3500	80	紡糸ハック前
実施例10	PET	1900	20	熱水可溶性*リマ-	2200	80	紡糸ハック内
実施例11	PBT	1200	20	熱水可溶性*リマ-	3500	80	紡糸ハック内
実施例12	PTT	2200	20	熱水可溶性*リマ-	3500	80	紡糸ハック内
実施例13	PLA	3500	20	熱水可溶性*リマ-	6000	80	紡糸ハック内

【0114】

【表6】

	数平均		ばらつき		強度 (cN/dtex)
	直径 (nm)	繊維度 (dtex)	繊維度比率 (%)	範囲 直径範囲: 繊維度比率	
実施例7	56	3×10^{-5}	99*	55~84nm: 72%	2.0
実施例8	62	3×10^{-5}	98	55~84nm: 68%	2.5
実施例9	54	3×10^{-5}	99	55~84nm: 71%	2.0
実施例10	65	5×10^{-5}	98	55~84nm: 65%	2.0
実施例11	65	4×10^{-5}	98	55~84nm: 65%	2.0
実施例12	65	4×10^{-5}	98	55~84nm: 65%	2.0
実施例13	50	2×10^{-4}	100	45~74nm: 72%	1.9

繊維度比率: 単糸繊維度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ dtex の範囲の繊維度比率
範囲: 直径差30nmの間の繊維度比率

【0115】

実施例14

熔融粘度 3000 poise (262℃、121.6 sec⁻¹)、ビカット軟

化温度 150℃ のポリカーボネート (PC) と実施例 7 で用いた熱水可溶性ポリマーとを実施例 8 同様に混練、熔融紡糸した。この時のポリマーのブレンド比は PC が 20 重量%、熱水可溶性ポリマーが 80 重量%、単孔あたりの吐出量は 1.0 g/分とした。この時、口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は $8.8 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$ (ポリマーアロイの粘度は 3300 poise、262℃、剪断速度 27 sec^{-1}) と充分低いものであった。そして、70 dtex、36 フィラメント、強度 2.2 cN/dtex 、伸度 35% のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、PC が島の海島構造を示し、島 PC の数平均による直径は 85 nm であり、PC が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

【0116】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 1 と同様丸編みを作製後、これを 40℃ の温水で 10 時間処理し、熱水可溶性ポリマーを 99% 以上溶出することにより、ナノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による単糸直径は 88 nm ($8 \times 10^{-5} \text{ dtex}$) と従来にない細さであり、単糸繊維ばらつきも非常に小さいものであった。

【0117】

実施例 15

熔融粘度 3000 poise (262℃、 121.6 sec^{-1})、融点 220℃ ポリメチルペンテン (PMP) と熔融粘度 3000 poise (262℃、 121.6 sec^{-1})、ピカット軟化温度 105℃ の PS を紡糸速度 1500 m/分で実施例 8 同様に混練、熔融紡糸し、延伸倍率を 1.5 倍として実施例 1 と同様に延伸、熱処理した。この時のポリマーのブレンド比は PMP が 20 重量%、PS が 80 重量%、単孔あたりの吐出量は 1.0 g/分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は $7.5 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$ (ポリマーアロイの粘度は 2800 poise、262℃、剪断速度 27 sec^{-1}) と充分低いものであった。そして、77 dtex、36 フィラメント、強度 3.0 cN/dtex 、伸度 40% のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、PS が海、PMP が島の海島構造を示し、島

PMPの数平均による直径は70nmであり、PMPが超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

【0118】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例1同様に丸編み作製後、40℃の濃塩酸でPSを脆化させた後、メチルエチルケトンでPSを除去し、PMPナノファイバー集合体からなる丸編みを得た。このナノファイバーの数平均による単糸直径は73nm (5×10^{-5} d t e x) と従来にない細さであり、単糸繊度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0119】

実施例16

熔融粘度3000 p o i s e (220℃、121.6 s e c⁻¹)、融点162℃のPPと実施例7で用いた熱水可溶性ポリマーを実施例15同様に混練、熔融紡糸、延伸・熱処理した。この時のポリマーのブレンド比はPPが20重量%、熱水可溶性ポリマーが80重量%、紡糸温度235℃、口金面温度220℃、単孔あたりの吐出量は1.0g/分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は 1.2×10^5 d y n e / c m² (ポリマーアロイの粘度は4600 p o i s e、220℃、剪断速度27 s e c⁻¹) と充分低いものであった。そして、77 d t e x、36フィラメント、強度2.5 c N / d t e x、伸度50%のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、PPが島の海島構造を示し、島PPの数平均による直径は48nmであり、PPが超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

【0120】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例9と同様の操作により、ナノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による単糸直径は50nm (2×10^{-5} d t e x) と従来にない細さであり、単糸繊度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0121】

実施例17

熔融粘度 2000 poise (300℃、121.6 sec⁻¹)、融点 280℃の PPS と熔融粘度 2000 poise (300℃、121.6 sec⁻¹) を実施例 15 同様に混練、熔融紡糸、延伸・熱処理した。この時のポリマーのブレンド比は PPS が 20 重量%、N6 が 80 重量%、PPS の熔融温度は 320℃、N6 の熔融温度は 270℃、紡糸温度 320℃、口金面温度 300℃、単孔あたりの吐出量は 1.0 g/分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は $4.8 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$ (ポリマーアロイの粘度は 1800 poise、300℃、剪断速度 27 sec⁻¹) と充分低いものであった。そして、77 d tex、36 フィラメント、強度 5.2 cN/d tex、伸度 50% のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、N6 が海、PPS が島の海島構造を示し、島 PPS の数平均による直径は 65 nm であり、PPS が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

【0122】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 1 同様に丸編み作製後、ギ酸により N6 を溶出することにより、PPS ナノファイバー集合体からなる丸編みを得た。このナノファイバーの数平均による単糸直径は 68 nm ($5 \times 10^{-5} \text{ d tex}$) と従来にない細さであり、単糸繊度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0123】

【表 7】

	島ポリマー			海ポリマー			混練順序
	ポリマー	熔融粘度 (poise)	比 (wt%)	ポリマー	熔融粘度 (poise)	比 (wt%)	
実施例 14	PC	3000	20	熱水可溶性ポリマー	3500	80	紡糸バツク内
実施例 15	PMP	3000	20	PS	3000	80	紡糸バツク内
実施例 16	PP	3000	20	熱水可溶性ポリマー	6000	80	紡糸バツク内
実施例 17	PPS	2000	20	N6	2000	80	紡糸バツク内

【0124】

【表 8】

	数平均		ばらつき		強度 (cN/dtex)
	直径 (nm)	繊度 (dtex)	繊度比率 (%)	範囲 直径範囲: 繊度比率	
実施例 14	88	8×10^{-5}	65	85~114nm : 70%	1.5
実施例 15	73	5×10^{-5}	94	65~94nm : 72%	1.7
実施例 16	50	2×10^{-5}	100	45~74nm : 72%	1.5
実施例 17	68	5×10^{-5}	92	65~94nm : 68%	3.0

繊度比率: 単糸繊度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ dtex の範囲の繊度比率

範囲: 直径差 30 nm の間の繊度比率

【0125】

実施例 18

実施例 1～13 で作製したポリマーアロイ繊維を用いて平織りを製織した。そして、界面活性剤（三洋化成“グランアップ”）および炭酸ナトリウムをそれぞれ濃度 2 g/リットルとした 100℃ の熱水中（浴比は 1:100）で精練を施した。精練時間は実施例 1～6（海成分に共重合 PET 用いたもの）の糸を使用したものは 40 分、実施例 7～13（海成分に熱水可溶性ポリマーを用いたもの）の糸を使用したものは 90 分とした。この時、熱水可溶性ポリマーは 99% 以上溶解除去された。そして、140℃ で中間セットを施した（実施例 10 の糸を使用したもののみ 170℃ で中間セット）。その後、実施例 1～6 の糸を使用したものは 3% の水酸化ナトリウム水溶液（90℃、浴比 1:100）でアルカリ処理を 90 分間施し、海成分である共重合 PET の 99% 以上を除去した。さらに、これに 140℃ で最終セットを施した（実施例 10 の糸を使用したもののみ 170℃ で最終セット）。得られた布帛に常法により染色を施したが、染色斑の無い美しい物であった。ここで得られたナノファイバー集合体からなる織物は、絹のような「きしみ感」やレーヨンのような「ドライ感」を有する風合いに優れた物であった。また、実施例 1～8 の糸を用いたものでは $\Delta MR = 6\%$ 、実施例 9 の糸を用いたものでは $\Delta MR = 2\%$ と吸湿性にも優れるため快適衣料に好適なものであった。さらに、この織物をバフィング処理を施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

【0126】

比較例 6

比較例 2～4 で作製した N 6 ブレンド繊維を用いて実施例 18 と同様に平織りを作製したが、紡糸が不安定であったため糸の長手方向の太細斑や毛羽が多いことに起因し、毛羽の多い表面品位の悪い織物しかできなかった。これらに精練を施し、続いて中間セットを施した。そして、比較例 2 の糸を用いたものは実施例 18 と同様にアルカリ処理を施した後、最終セットを施し、やはり常法に従い染色を施した。一方、比較例 3 および 4 の糸を用いたものには、85℃のトルエンに 60 分間浸漬し、PE を 99% 以上溶解除去した。その後、これらに最終セットを施し、やはり常法に従い染色を施した。これらの布帛は、染色斑や毛羽の多い品位の悪い物であった。また、風合いとしては従来の極細糸の範疇でありきしみ感やドライ感はなく、吸湿性も通常 N 6 繊維並 ($\Delta MR = 2\%$) であった。

【0127】

実施例 19

実施例 1～13 で作製したポリマーアロイ繊維を用いて高密度平織りを製織した。そして、実施例 18 に準じナノファイバー集合体からなる平織りを得た。そして、これにバフィングを施した。これは、従来の極細糸を用いたワイピングクロスよりも拭き取り性が良く、ワイピングクロスとして好適なものであった。

【0128】

実施例 20

実施例 1～6 で作製したポリマーアロイ繊維に機械捲縮を施した後、繊維長 51mm にカットし、カードで解繊した後クロスラップウェーバーでウェーブとした。次にニードルパンチを用い、 750 g/m^2 の繊維絡合不織布とした。さらにポリエーテル系ポリウレタンを主体とする 13 重量% のポリウレタン組成物 (PU) と 87 重量% の N, N' -ジメチルホルムアミド (DMF) からなる液を含浸させ、DMF 40 重量% 水溶液中で PU を凝固後、水洗した。さらに、この不織布に 3% の水酸化ナトリウム水溶液 (60℃、浴比 1:100) でアルカリ処理を 2 時間施し、共重合 PET の 99% 以上を除去し、N 6 ナノファイバー集合体と PU からなる厚さ約 1mm のナノファイバー構造体を得た。この 1 面をサンドペーパーでバフィング処理して厚さを 0.8mm とした後、他面をエメリー

バフ機で処理してナノファイバー集合体立毛面を形成し、さらに染色した後、仕上げを行いスエード調人工皮革を得た。得られた製品は外観が極めて良好で染色斑もなく、力学特性にも問題はなかった。また、従来の超極細糸を用いた人工皮革に比べ、さらに柔らかできめの細かいタッチであった。また、吸湿性にも優れるため、従来の人工皮革では持ち得なかった人肌のようなみずみずしさも併せ持つ優れた風合いであった。

【0129】

比較例 7

比較例 3 で作製した N 6 / P E ブレンド繊維に機械捲縮を施した後、繊維長 5 mm にカットし、カードで解繊した後クロスラップウェーバーでウェップとした。次にニードルパンチを用い、 500 g/m^2 の繊維絡合不織布とした。さらにポリエーテル系ポリウレタンを主体とする 13 重量% のポリウレタン組成物 (PU) と 87 重量% の N, N' - ジメチルホルムアミド (DMF) からなる液を含浸させ、DMF 40 重量% 水溶液中で PU を凝固後、水洗した。さらに、この不織布にパークレン処理を行い、N 6 超極細糸と PU からなる厚さ約 1 mm のナノファイバー構造体を得た。この 1 面をサンドペーパーでバフイング処理して厚さを 0.8 mm とした後、他面をエメリーバフ機で処理してナノファイバー集合体立毛面を形成し、さらに染色した後、仕上げを行いスエード調人工皮革を得た。この風合いは、単なるスエードの模造品であり従来の超極細繊維を用いた人工皮革を超えるものではなかった。

【0130】

実施例 21

実施例 1 ~ 6 で作製したポリマーアロイ繊維に機械捲縮を施した後、繊維長 5 mm にカットし、カードで解繊した後クロスラップウェーバーでウェップとした。次にニードルパンチを用い、 750 g/m^2 の繊維絡合不織布とした。さらにポリエーテル系ポリウレタンを主体とする 13 重量% のポリウレタン組成物 (PU) と 87 重量% の N, N' - ジメチルホルムアミド (DMF) からなる液を含浸させ、DMF 40 重量% 水溶液中で PU を凝固後、水洗した。さらに、この不織布に 3 % の水酸化ナトリウム水溶液 (60℃、浴比 1 : 100) でアルカリ

処理を2時間施し、共重合PETの99%以上を除去し、PU含有率が40重量%のN6ナノファイバー集合体とPUからなるナノファイバー構造体からなる研磨基材を得た。これを2分割するように切断した後、表面をJIS#240、#350、#500番のサンドペーパーでバフイングした。さらに、これを隙間が1.0mmの表面温度150℃の上下2本のフッ素加工した加熱ローラーでニップし、0.7kg/cm²の圧力でプレスした後、表面温度15℃の冷却ローラーで急冷し表面を平滑化した研磨布を得た。そして、この研磨布を以下の方法で評価した結果を表9に示すが、従来超極細糸を用いたものに比べ被研磨物の平滑性が高くまた欠点であるスクラッチ数も少なく、優れた研磨特性を示した。

【0131】

<研磨評価：ハードディスクのテクスチャリング>

被研磨物：市販アルミニウム板にNi-Pメッキ後ポリッシュ加工した基板

(平均表面粗さ=0.28nm)

研磨条件：以下の条件で、該基板をテクスチャー装置に取り付け、研磨を行った。

【0132】

砥粒 ：平均粒径0.1μmダイヤモンドの遊離砥粒スラリー

滴下速度 ：4.5ml/分

回転数 ：1000rpm

テープ速度：6cm/分

研磨条件 ：振幅1mm-横方向振動300回/分

評価枚数 ：該基板30枚/水準

<被研磨物の平均表面粗さR_a>

温度20℃、相対湿度50%のクリーン室に設置された防音装置付きのVeeco社製原子間力顕微鏡(AFM)を用いて基板30枚/水準の表面粗さを測定し、その平均表面粗さR_aを求める。測定範囲は各基板のディスク中心を基準とし半径の中央点2カ所を対称に選定し、各点5μm×

5 μm の広さで測定を行う。

【0133】

<スクラッチ数>

ZYGO社製干渉型顕微鏡で表面観察し、各サンプルの表面スクラッチ数(X)を測定する。スクラッチは0.1 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 以上の大きさのものをカウントする。これを基板30枚/水準測定し、傷の数による点数yからスクラッチ数 β を定義する。

【0134】

$X \leq 4$ の時 $y = X$

$X \geq 5$ の時 $y = 5$

$\beta = \sum y_i \quad (i = 1 \sim 30)$

ここで $\sum y_i$ はサンプル30枚分のスクラッチ総数である。

【0135】

比較例 8

比較例3で作製したN6/PEブレンド繊維に機械捲縮を施した後、繊維長5.1mmにカットし、カードで開繊した後クロスラップウェーバーでウェットとした。次にニードルパンチを用い、500 g/m²の繊維絡合不織布とした。さらにポリエーテル系ポリウレタンを主体とする13重量%のポリウレタン組成物(PU)と87重量%のN,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)からなる液を含浸させ、DMF 40重量%水溶液中でPUを凝固後、水洗した。さらに、この不織布にパークレン処理を行い、N6超極細糸とPUからなるナノファイバー構造体からなる研磨基材を得た。これを用い、実施例22と同様の操作により研磨布を得た。そして、この研磨布の評価を行ったが、 $R_a = 1.6 \text{ nm}$ 、 $\beta = 32$ とナノファイバー集合体を用いたものに比べ被研磨物の平滑性が低くまた欠点であるスクラッチ数も多くなり、劣った研磨特性を示した。

【0136】

【表 9】

	原系	Ra (nm)	β (個/30枚)
実施例 2 1	実施例 1	0.09	2
	実施例 2	0.09	2
	実施例 3	0.10	2
	実施例 4	0.18	3
	実施例 5	0.09	2
	実施例 6	0.09	2
比較例 8	比較例 7	1.60	32

【0137】

実施例 2 2

実施例 1 で作製したポリマーアロイ繊維に機械撚縮を施した後、繊維長 51 m にカットし、カードで解繊した後クロスラップウェーバーでウェブとした。次にニードルパンチを用い、 350 g/m^2 の繊維絡合不織布とした後、3 % の水酸化ナトリウム水溶液 (60℃、浴比 1:100) でアルカリ処理を 2 時間施し、共重合 PET の 99 % 以上を除去し、N6 ナノファイバー不織布を得た。これを直径 4.7 cm の円形に切断したもの 5 枚を重ねて円形のフィルターカラムに白血球 (5700 個/ μ リットル) を含む牛血を 2 m リットル/分の流速で通液したところ、圧力損失が 100 mmHg に達するまでの時間は 100 分間であり、その時の顆粒球除去率は 99 % 以上、リンパ球除去率は 60 % と炎症性の白血球である顆粒球を選択できるものであった。これは、ナノファイバー同士の隙間による効果であると考えられる。

【0138】

実施例 2 3

実施例 2 2 で作製したナノファイバー不織布 0.5 g をオートクレーブで滅菌し、15 m リットルのエンドトキシンを含む牛血清で吸着能力の評価 (37℃、2 時間) をしたところエンドトキシン濃度 LPS が 10.0 ng/mL から 1.5 ng/mL まで減少しており、優れた吸着能力を示した。これはナイロンナノファイバーは活性表面が通常のナイロン繊維に比べはるかに多いため、アミノ末端が通常よりもはるかに多く存在しているためと考えられる。

【0139】

実施例 23

実施例 13 と同様のポリマーの組み合わせで、図 18 の装置を用いてスパンボンド不織布を得た。この時、2 軸押し出し機 23 での熔融温度は 225℃、紡糸温度は 230℃、口金面温度は 217℃とした。また、口金は実施例 1 で用いたものと同スペック、単孔吐出量は 0.8 g/分、口金下面から冷却開始までの距離は 12 cm とした。

【0140】

得られたポリマーアロイ不織布を 60℃の温水で 2 時間処理することにより、熱水可溶性ポリマーを 99%以上溶解除去し、PLA ナノファイバーからなる不織布を得た。これのナノファイバー単糸直径の数平均は 50 nm (2×10^{-5} d t e x)、織度比率の 98%以上が単糸織度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d t e x の範囲に在り、ナノファイバーの単糸直径が 45 ~ 74 nm の範囲にあるものの織度比率が 70%であった。

【0141】

【発明の効果】

本発明の単糸織度ばらつきの小さなナノファイバー集合体により、これまでにない風合いの布帛や高性能研磨布を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 のナイロンナノファイバーの集合体繊維横断面を示す TEM 写真である。

【図 2】 実施例 1 のポリマーアロイ繊維の横断面を示す TEM 写真である。

【図 3】 実施例 1 のナノファイバー集合体の繊維側面の状態を示す SEM 写真である。

【図 4】 実施例 1 のナノファイバー集合体の繊維側面の状態を示す光学顕微鏡写真である。

【図 5】 実施例 1 のナノファイバーの単糸織度ばらつきをあらわす図である。

【図 6】 実施例 1 のナノファイバーの単糸織度ばらつきをあらわす図である。

【図 7】 比較例 4 の超極細糸の単糸織度ばらつきをあらわす図である。

【図 8】 比較例 4 の超極細糸の単糸織度ばらつきをあらわす図である。

【図 9】 比較例 5 の超極細糸の単糸織度ばらつきをあらわす図である。

【図 10】 比較例 5 の超極細糸の単糸織度ばらつきをあらわす図である。

【図 11】 実施例 1 の可逆的水膨潤性を示す図である。

【図 12】 紡糸機を示す図である。

【図 13】 口金を示す図である。

【図 14】 延伸機を示す図である。

【図 15】 紡糸機を示す図である。

【図 16】 紡糸機を示す図である。

【図 17】 紡糸機を示す図である。

【図 18】 スパンボンド紡糸装置を示す図である。

【符号の説明】

- 1 : ホッパー
- 2 : 熔融部
- 3 : スピンプロック
- 4 : 紡糸パック
- 5 : 口金
- 6 : チムニー
- 7 : 糸条
- 8 : 集束給油ガイド
- 9 : 第 1 引き取りローラー
- 10 : 第 2 引き取りローラー
- 11 : 巻き取り糸
- 12 : 計量部
- 13 : 吐出孔長
- 14 : 吐出孔径
- 15 : 未延伸糸
- 16 : フィードローラー
- 17 : 第 1 ホットローラー
- 18 : 第 2 ホットローラー

1 9 : 第 3 ロ ー ラ ー (室 温)

2 0 : 延 伸 糸

2 1 : 1 軸 押 出 混 練 機

2 2 : 静 止 混 練 器

2 3 : 2 軸 押 出 混 練 機

2 4 : チ ッ プ 計 量 装 置

2 5 : イ ジ ェ ク タ ー

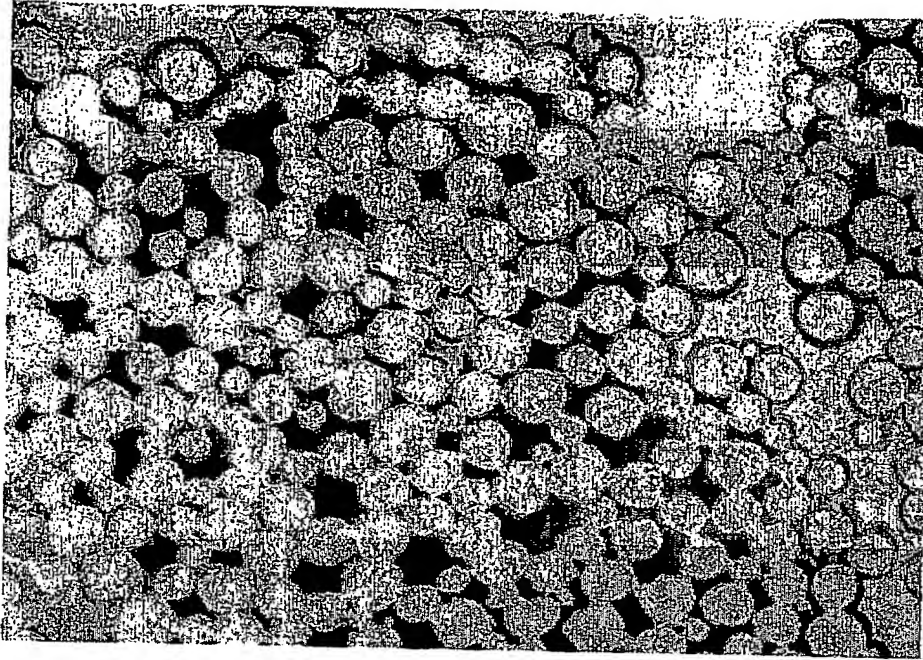
2 6 : 開 繊 板

2 7 : 開 繊 糸 条

2 8 : 捕 集 装 置

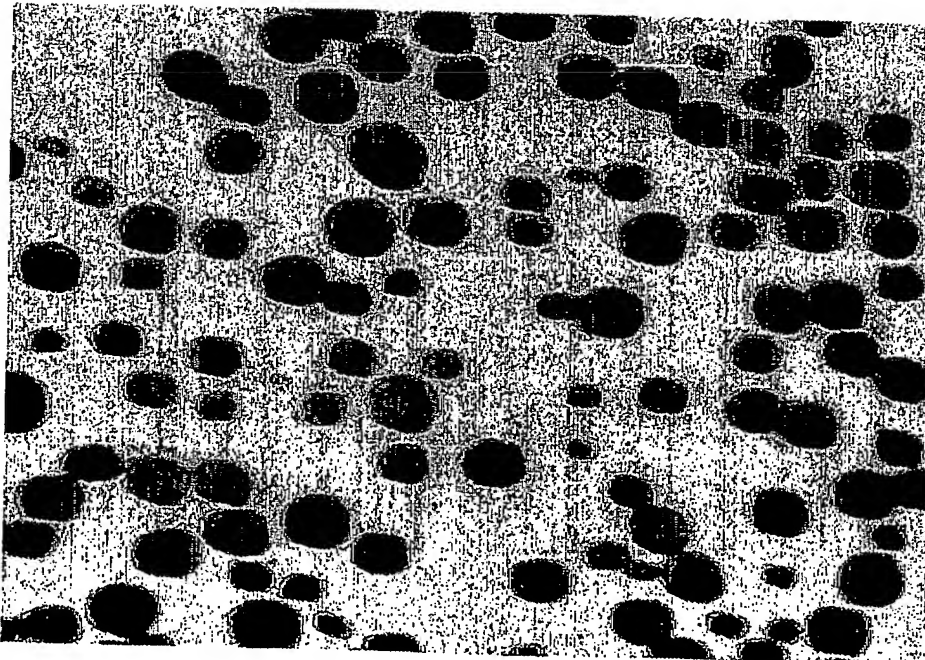
【書類名】 図面

【図 1】



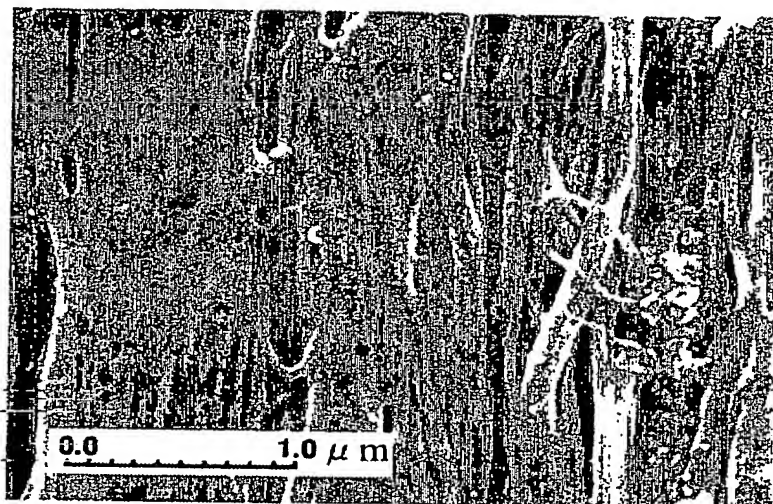
— 100nm

【図 2】

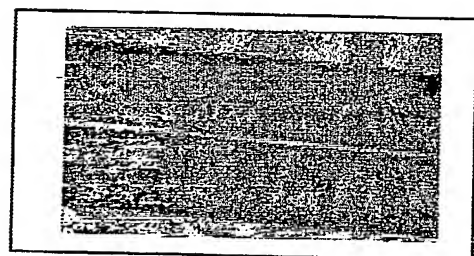


— 100nm

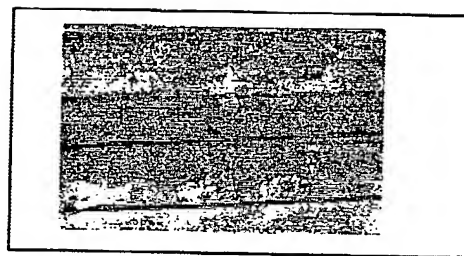
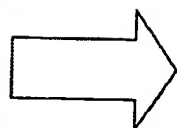
【図 3】



【図 4】

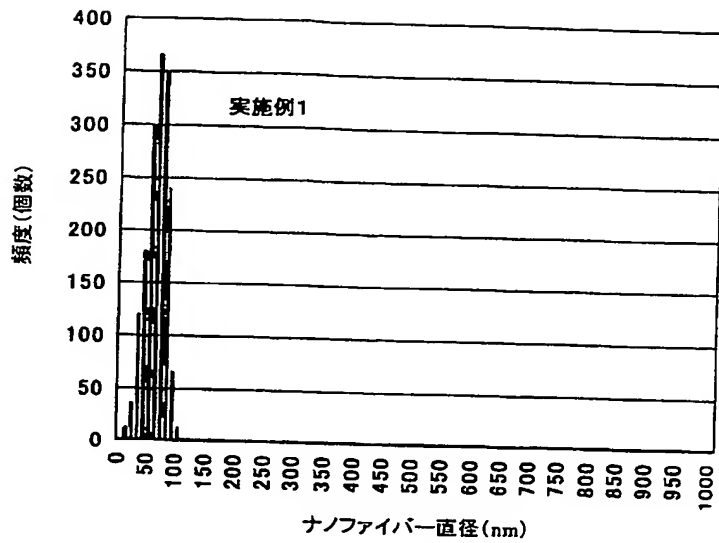


ポリマーアロイ繊維
(未処理)

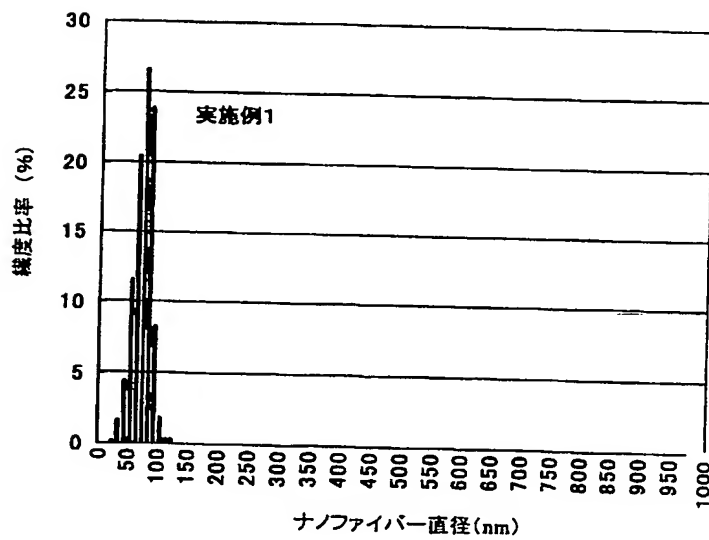


ナノファイバー集合体
(アルカリ処理後)

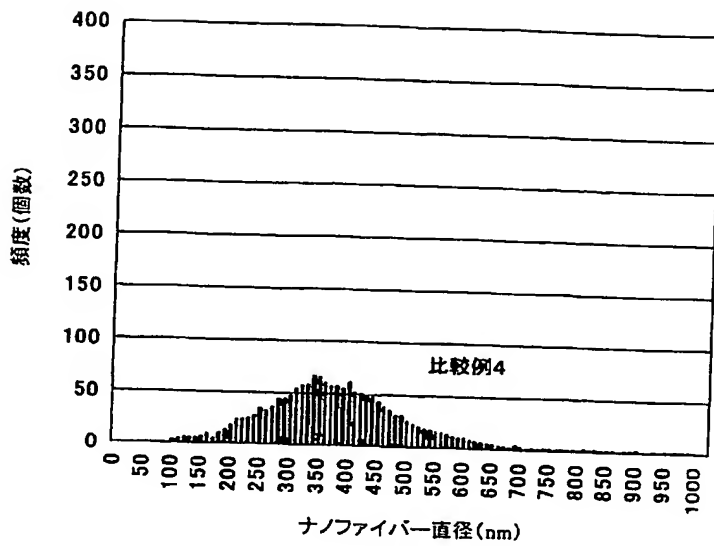
【図 5】



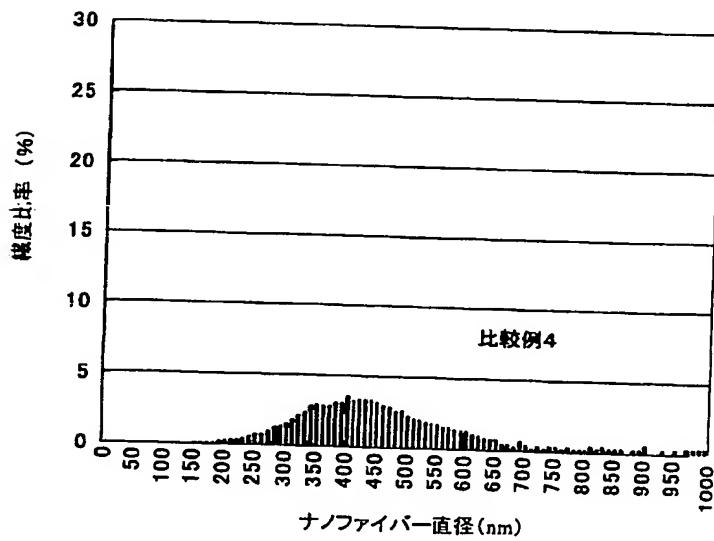
【図 6】



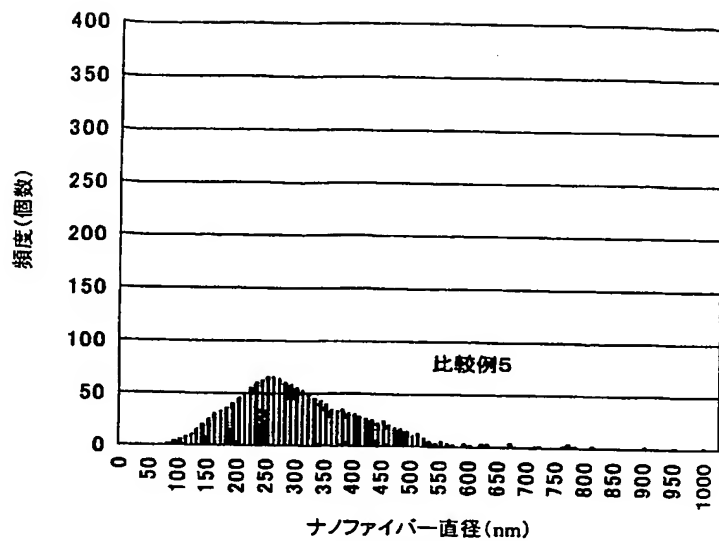
【図 7】



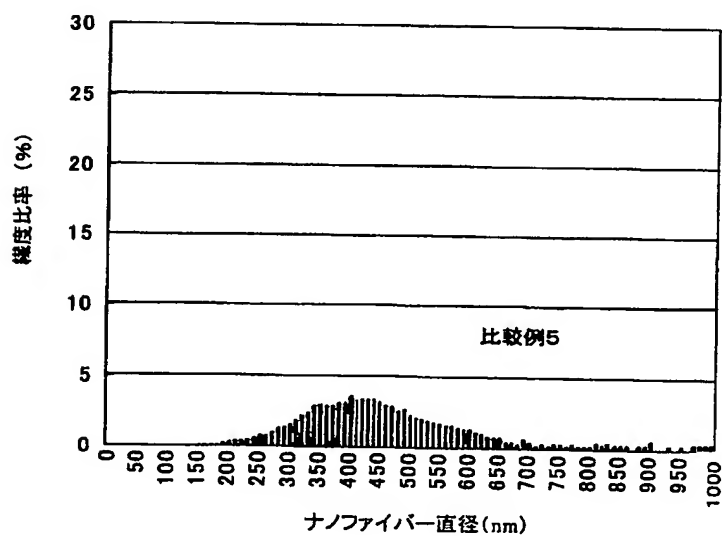
【図 8】



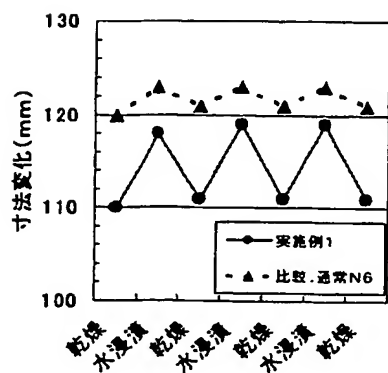
【図 9】



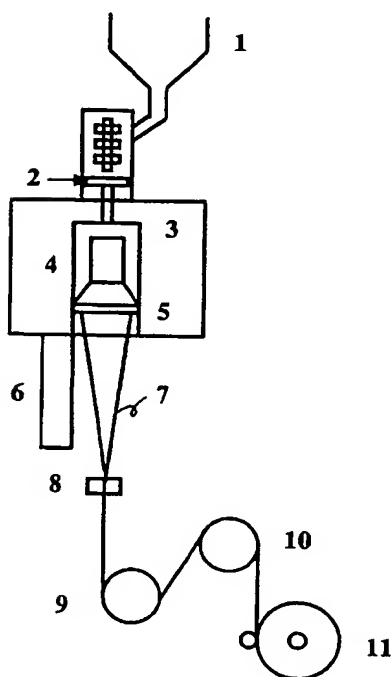
【図 10】



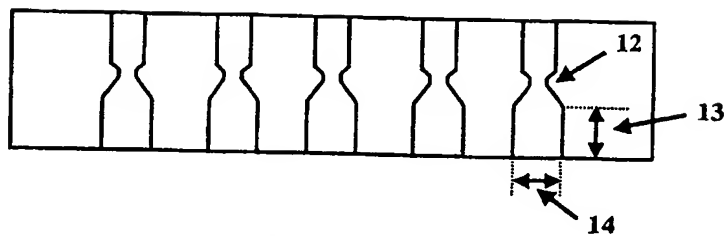
【図 1 1】



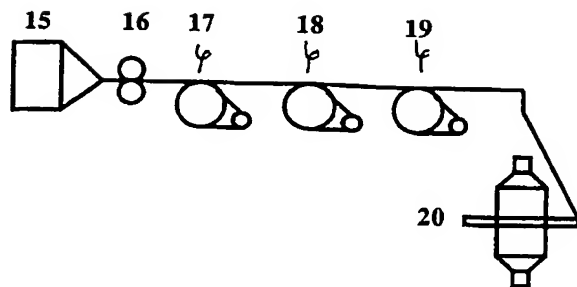
【図 1 2】



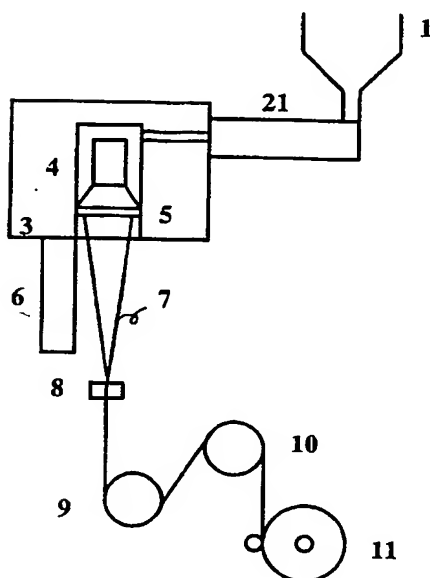
【図 1 3】



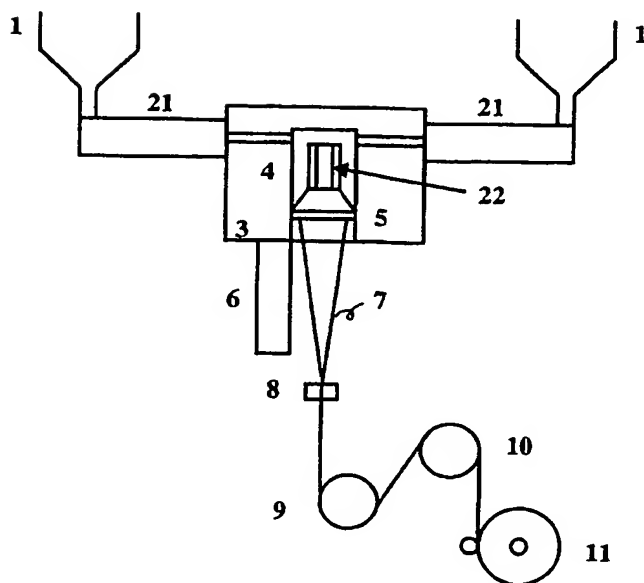
【図 14】



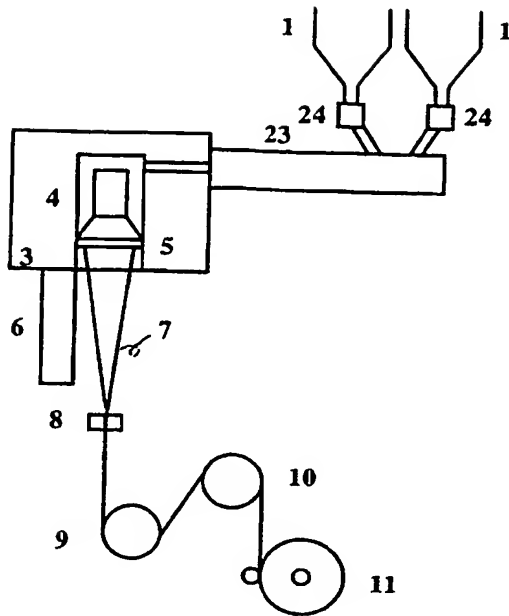
【図 15】



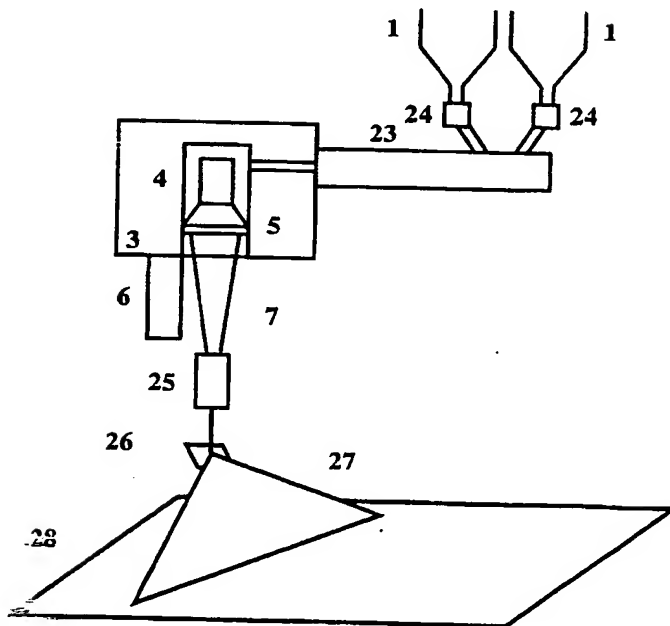
【図 16】



【図 17】



【図 18】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、従来には無かった単糸繊度ばらつきの小さなナノファイバー集合体を提供するものである。

【解決手段】 数平均による単糸繊度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$ であり、繊度比率の 60% 以上が単糸繊度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$ の範囲であり、かつ長繊維および／または紡績糸形状となっているナノファイバー集合体および数平均による単糸繊度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$ であり、繊度比率の 60% 以上が単糸繊度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$ の範囲である重縮合系ポリマーからなるナノファイバー集合体。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 0 8 0 4 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 5 9]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号
 氏 名 東レ株式会社

2. 変更年月日 2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号
 氏 名 東レ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.